



PATENT
Docket No. H 5266 PCT/US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

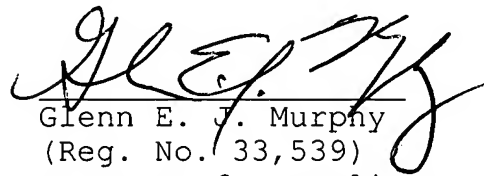
Applicant: Raehse et al. Art Unit: 1751
Appl. No.: 10/790,470 Examiner:
Filed: March 1, 2004 Customer No.: 00423
Confirm. No.: 9950
Title: ENCAPSULATED ACTIVE INGREDIENT PREPARATION FOR USE
IN PARTICULATE DETERGENTS AND CLEANING AGENTS

CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop Missing Parts
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Applicants submit the Certified Priority Document DE 101 42
124.9 for this application.

Respectfully submitted,


Glenn E. J. Murphy
(Reg. No. 33,539)
Attorney for Applicants
610-278-4926

GEM/img
Enclosure

Henkel Corporation
Patent Law Department
2200 Renaissance Blvd., Suite 200
Gulph Mills, PA 19406

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 42 124.9

Anmeldetag: 30. August 2001

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
40589 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Umhüllte Wirkstoffzubereitung für den Einsatz in teil-
chenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

IPC: C 11 D 17/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 18. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Remus

Henkel KGaA
Dr. Wacker/KM
30.08.2001

Patentanmeldung

H 5266

„Umhüllte Wirkstoffzubereitung für den Einsatz in teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln“

Die Erfindung betrifft ein umhülltes Granulat, das einen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff, insbesondere ein Enzym und/oder einen Bleichaktivator, enthält, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des Granulats in festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Von modernen Wasch- und Reinigungsmitteln erwartet der Verbraucher neben der guten Wasch- und Reinigungsleistung auch einen positiven ästhetischen Eindruck, der sich insbesondere in einem mit Frische und Sauberkeit assoziierbaren Duft äußert. Um dem nachzukommen, enthalten die Mittel normalerweise entsprechende Duftstoffe. Ein nicht unwesentlicher Anteil an Verbrauchern lehnt dies jedoch ab, unter anderem mit dem Argument, Duftstoffe trügen nicht zum Wasch- oder Reinigungsergebnis bei, so daß sich bei ihrem Einsatz lediglich der Preis der Mittel erhöhe. Diese Verbraucher bevorzugen völlig geruchlose Wasch- und Reinigungsmittel. Manche Inhaltsstoffe solcher Mittel weisen allerdings einen mehr oder minder starken Eigengeruch auf, der auch auf in diesen Inhaltsstoffen enthaltenen Minderkomponenten beruhen kann. Der Einsatz derartiger Inhaltsstoffe fällt bei duftstofffreien Mitteln unangenehm auf und kann bei duftstoffhaltigen Mitteln eine Erhöhung der Duftstoffkonzentration bedingen, um den Eigengeruch zu kompensieren.

Im Zusammenhang mit diesem Problem offenbart die deutsche Patentanmeldung DE 17 92 074 Mittel, die Zinkricinoleat als desodorierenden Wirkstoff enthalten, dessen desodorierende Wirkung durch Zusatz von anderen Salzen oder Estern anderer gesättigter oder ungesättigter geradzahliger oder ungeradzahliger hydroxylierter Fettsäuren mit 17

oder mehr C-Atomen, beispielsweise Salzen und Estern von Trioxystearinsäuren, synergistisch unterstützt wird.

Die deutsche Patentanmeldung DE 25 48 344 offenbart die Desodorierungswirksamkeit von Metallsalzen einer ungesättigten Fettsäure, insbesondere von Metallricinoleaten. Metalle aus der Gruppe II des Periodensystems der Elemente und der seltenen Erden, wie Cer, Lanthan oder Neodym, werden bevorzugt. Besonders herausgestellt wird Zinkricinoleat.

Die deutsche Patentanmeldung DE 38 08 114 betrifft desodorierende Wirkstoffgemische, die Zinkricinoleat sowie gegebenenfalls das Zinksalz der Abietinsäure und/oder weitere Zinksalze anderer gesättigter oder ungesättigter hydroxylierter Fettsäuren mit 17 oder mehr C-Atomen, Partialester von Di- oder Polyhydroxyalkanen, Mono- und Disacchariden, Polyethylenglykolen oder Alkanolaminen mit den En-Addukten von Maleinsäureanhydrid an mindestens einfach ungesättigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 10 bis 25 Kohlenstoffatomen mit einer Säurezahl von 10 bis 140 sowie optional Amino- und/oder Amidverbindungen enthalten und in Zubereitungen mit Wassergehalten von bis zu 50 Gew.-% klar gelöst bleiben.

Zu Wirkstoffen, die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden und bei denen das Auftreten eines mehr oder minder unangenehmen Eigengeruchs nicht immer ausgeschlossen werden kann, gehören insbesondere Enzyme und Bleichaktivatoren.

Enzyme, insbesondere Proteasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschlösungs- und Reinigungsmitteln. Üblicherweise kommen die Enzyme dabei nicht als Konzentrate, sondern in Mischungen mit einem Verdünnungs- und Trägermaterial zum Einsatz. Mischt man solche Enzymzubereitungen üblichen Waschmitteln bei, so kann beim Lagern ein erheblicher Abbau der Enzymaktivität eintreten, insbesondere wenn bleichaktive Verbindungen zugegen sind. Das Aufbringen der Enzyme auf Trägersalze unter gleichzeitiger Granulation gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 16 17 190 beziehungsweise durch Aufkleben mit nichtionischen Tensiden gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 16 17 118 oder wäßrigen Lösungen von Celluloseethern gemäß der deutschen Offen-

legungsschrift DE 17 87 568 führt nicht zu einer nennenswerten Verbesserung der Lagerstabilität, da sich die empfindlichen Enzyme in solchen Aufmischungen in der Regel auf der Oberfläche der Trägersubstanz befinden. Zwar kann die Lagerstabilität der Enzyme wesentlich erhöht werden, wenn man die Enzyme mit dem Trägermaterial umhüllt beziehungsweise in dieses einbettet und anschließend durch Extrudieren, Pressen und Marmerisieren in die gewünschte Partikelform überführt, wie zum Beispiel in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, der deutschen Offenlegungsschrift DE 20 32 768, und den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Derartige Enzymzubereitungen besitzen jedoch nur mangelhafte Löslichkeitseigenschaften. Die ungelösten Partikel können sich im Waschgut verfangen und dieses verunreinigen bzw. sie werden ungenutzt in das Abwasser überführt. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 18 03 099 bekannte Einbettungsmittel, die aus einem Gemisch fester Säuren beziehungsweise saurer Salze und Carbonaten beziehungsweise Bicarbonaten bestehen und bei Wasserzusatz zerfallen, verbessern zwar das Lösungsvermögen, sind aber ihrerseits sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und erfordern daher zusätzliche Schutzmaßnahmen.

Aus der europäischen Patentschrift EP 0 168 526 sind Enzymgranulate bekannt, die in Wasser quellfähige Stärke, Zeolith und wasserlösliches Granulierhilfsmittel enthalten. In diesem Dokument wird ein Herstellungsverfahren für derartige Formulierungen vorgeschlagen, das im wesentlichen darin besteht, eine von unlöslichen Bestandteilen befreite Fermenterlösung aufzukonzentrieren, mit den genannten Zuschlagstoffen zu versetzen, das entstandene Gemisch zu granulieren und gegebenenfalls das Granulat mit filmbildenden Polymeren und Farbstoffen zu umhüllen. Das Verfahren mit dem dort vorgeschlagenen Zuschlagstoffgemisch wird vorteilhaft mit Fermentationslösungen durchgeführt, die auf einen relativ hohen Trockensubstanzgehalt, beispielsweise 55 Gew.-%, aufkonzentriert worden sind. Außerdem weisen die derart hergestellten Granulate eine so hohe Lösungs- beziehungsweise Zerfallsgeschwindigkeit unter Waschbedingungen auf, daß die Granulate teilweise schon bei der Lagerung relativ rasch zerfallen und die Enzyme deaktiviert werden.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 sind Enzymgranulate zum Einsatz in körnigen Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt, die 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Enzym,

10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliches organisches Polymer als Granulierhilfsmittel, 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl und 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser enthalten. Durch derartige Zuschlagstoffe wird die Enzymverarbeitung ohne größere Aktivitätsverluste möglich.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/07263 ist ein Enzyme enthaltendes Granulat bekannt, das aus einem wasserlöslichen oder -dispergierbaren Kern, der mit einem Vinylpolymer überzogen ist, besteht, auf dem sich eine Schicht aus Enzym und Vinylpolymer befindet, wobei das Granulat einen Außenüberzug aus Vinylpolymer aufweist. Der Außenüberzug kann auch Pigmente enthalten. Durch den Mehrschichtenaufbau ist ein derartiges Enzymgranulat jedoch relativ aufwendig in der Herstellung.

In der internationalen Patentanmeldung WO 93/07260 sind verschiedene Umhüllungsmaterialien für staubfreie Enzymgranulate, welche durch Aufsprühen einer Fermentationsbrühe auf ein hydratisierbares Trägermaterial erzeugt werden, genannt. Unter anderem werden als geeignet Fettsäureester, alkoxylierte Alkohole, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, Zucker und Stärke aufgeführt.

Die internationale Patentanmeldung WO 95/02031 betrifft ein Enzymgranulat, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und eine gleichmäßige äußere pigmenthaltige Umhüllungsschicht, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die äußere Umhüllungsschicht aus einem Umhüllungssystem besteht, welches 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiliges anorganisches Pigment, 45 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Alkohols mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Emulgator für den Alkohol, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Dispergiermittel für das Pigment und bis zu 3 Gew.-% Wasser enthält.

Auch wenn die voranstehend geschilderten Umhüllungssysteme in der Regel geeignet sind, Enzymgranulate stabil so zu umschließen, daß kein Geruch aus ihnen austritt, ist man dennoch bestrebt, Alternativen aufzufinden, deren Anwendung möglichst einfach ist und/oder zu Kostenvorteilen führt.

Die vorliegende Erfindung, die hierzu einen Beitrag leisten will, betrifft ein für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Granulat, das einen Wasch- und/oder Reinigungsmittelwirkstoff enthält und eine äußere Umhüllungsschicht (Coating) aufweist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die äußere Umhüllungsschicht ein mehrwertiges Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 12, insbesondere 16 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Mischungen aus diesen enthält. Unter diesen ist die Ricinolsäure besonders bevorzugt. Das Granulat kann ungefärbt oder, beispielsweise durch die Anwesenheit von Pigment in der Coatingschicht, weiß oder farbig vorliegen.

Bevorzugte mehrwertige Metalle werden aus den Übergangsmetallen und den Lanthanoiden ausgewählt und sind insbesondere die Übergangsmetalle der Gruppen IIB, VIIIB und gegebenenfalls IB des Periodensystems sowie Lanthan, Cer und Neodym, besonders bevorzugt Cobalt, Nickel, Kupfer und Zink, wobei Zink das am meisten bevorzugte Metall ist. Die Cobalt-, Nickel- sowie Kupfersalze und die Zinksalze sind zwar ähnlich wirksam, aus toxikologischen Gründen sind die Zinksalze jedoch zu bevorzugen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Umhüllungsschicht demgemäß ein oder mehrere Metallsalze der Ricinolsäure, insbesondere Zinkricinoleat.

Die Umhüllungsschicht enthält einen oder mehrere der genannten desodorierenden Wirkstoffe in einer Menge von üblicherweise 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%. Dabei ist bevorzugt, so viel des die Umhüllungsschicht bildenden Umhüllungsmaterials auf das Granulat aufzubringen, daß das entstehende umhüllte Granulat 0,02 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% an genanntem desodorierendem Wirkstoff enthält.

Das die Umhüllungsschicht bildende Umhüllungsmaterial kann zur Solubilisierung des desodorierenden Wirkstoffs ein oder mehrere Lösungsvermittler, insbesondere in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten. Bevorzugte Lösungsvermittler sind anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere beziehungsweise zwitterionische, insbesondere anionische und/oder nichtionische Tenside mit solubilisierender, hydrotroper und/oder emulgierender Wirkung. Zu den nicht-

ionischen Lösungsvermittlern gehören mit Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C_{10-22} -Alkohole mit einem mittleren Alkoxylierungsgrad bis zu 30, vorzugsweise ethoxylierte C_{10-18} -Fettalkohole mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 1 bis 20, insbesondere 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 8, äußerst bevorzugt 2 bis 5, beispielsweise C_{12-14} -Fettalkoholethoxylate mit 2, 3 oder 4 EO oder eine Mischung der C_{12-14} -Fettalkoholethoxylate mit 3 und 4 EO im Gewichtsverhältnis von 1 zu 1 oder Isotridecylalkoholethoxylat mit 5, 8 oder 12 EO, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE 40 14 055, auf die in dieser Hinsicht Bezug genommen wird, beschrieben werden. Geeignete anionische Lösungsvermittler sind beispielsweise die Partialester von Di- oder Polyhydroxyalkanen, Mono- und Disacchariden, Polyethylenglykolen mit den En-Addukten von Maleinsäureanhydrid an mindestens einfach ungesättigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 10 bis 25 Kohlenstoffatomen mit einer Säurezahl von 10 bis 140, die in der deutschen Patentanmeldung DE 38 08 114 und der europäischen Patentanmeldung EP 0 046 070, auf die in dieser Hinsicht Bezug genommen wird, beschrieben werden. Bevorzugte anionische Lösungsvermittler weisen neben einem unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen, acyclischen oder cyclischen, optional alkoxylierten Alkylrest mit 4 bis 28, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen, zwei oder mehr anionische, insbesondere zwei, Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Sulfatgruppen, insbesondere eine Carboxylat- und eine Sulfatgruppe, auf. Beispiele dieser Verbindungen sind die Alpha Sulfofettsäuresalze, die Acylglutamate, die Monoglyceriddisulfate und die Alkylether des Glycerindisulfats sowie die Sulfosuccinamate, Sulfosuccinamide und Sulfosuccinate. Bei letzteren handelt es sich um die Salze der Mono- und Diester der Sulfobernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$, während man unter den Sulfosuccinamaten die Salze der Monoamide der Sulfobernsteinsäure und unter den Sulfosuccinamiden die Salze der Diamide der Sulfobernsteinsäure versteht. Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze, beispielsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders be-

vorzugt Natrium- oder Ammoniumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze. Ein bevorzugtes Sulfosuccinat ist Sulfobernsteinsäurelaurylpolyglykolester-di-Natrium-Salz.

In einer besonderen Ausführungsform enthält das Umhüllungsmaterial als Lösungsvermittler ein oder mehrere anionische und ein oder mehrere nichtionische Tenside, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis der anionischen zu den nichtionischen Tensiden von 10 zu 1 bis 1 zu 10, insbesondere 3 zu 1 bis 1 zu 5, besonders bevorzugt 1 zu 1 bis 1 zu 3, äußerst bevorzugt von 1 zu 1,5 bis 1 zu 2, wobei vorzugsweise die zuvor genannten anionischen und nichtionischen Tenside, insbesondere die Sulfosuccinate, vor allem die Monoester, und die alkoxylierten C_{10-22} -Alkohole, miteinander kombiniert werden.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das Umhüllungsmaterial einen oder mehrere Lösungsvermittler und einen oder mehrere der genannten desodorierenden Wirkstoffe in einem Gewichtsverhältnis von nicht mehr als 14 zu 1, vorzugsweise von 10 zu 1 bis 1 zu 10, insbesondere 5 zu 1 bis 1 zu 5, besonders bevorzugt 2 zu 1 bis 1 zu 2, äußerst bevorzugt von 1,5 zu 1 bis 1 zu 1,5, beispielsweise 1,3 zu 1, 1,1 zu 1, 1 zu 1 oder 1 zu 1,1.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das die Umhüllungsschicht bildende Umhüllungsmaterial zusätzlich einen oder mehrere Komplexbildner. Komplexbildner, üblicherweise auch Sequestriermittel genannt, sind Inhaltsstoffe, die Metallionen zu komplexieren und zu inaktivieren vermögen, um ihre nachteiligen Wirkungen auf die Stabilität oder das Aussehen der Mittel zu verhindern. Einerseits ist es dabei wichtig, die mit zahlreichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln inkompatiblen Calcium- und Magnesiumionen der Wasserhärte zu komplexieren. Die Komplexbildung der Ionen von Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer verzögert andererseits die oxidative Zersetzung der fertigen Mittel. Geeignet sind beispielsweise Aminotrimethylenphosphonsäure, Beta-Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Citronensäure, Cyclohexandiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, Etidronsäure, Gluconsäure, Glucuronsäure, Tetrahydroxyethylethyldiamin, Tetrahydroxypropylethyldiamin, Nitriolotriessigsäure und Gemische aus diesen, wobei die Säuren unter diesen auch in Form ihrer Alkali- und/oder Ammoniumsalze eingesetzt werden können. Bevorzugte Komplexbildner sind tertiäre Amine, insbesondere tertiäre Alkanolamine (Aminoalkohole). Diese Verbin-

dungen besitzen sowohl Amino- als auch Hydroxy- und/oder Ethergruppen als funktionelle Gruppen. Besonders bevorzugte tertiäre Alkanolamine sind Triethanolamin und Tetra-(2-hydroxypropyl)ethyldiamin. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen tertiärer Amine beziehungsweise tertiärer Alkanolamine mit Zinkricinoleat und einem oder mehreren ethoxylierten Fettalkoholen als nichtionische Lösungsvermittler sowie gegebenenfalls Lösungsmittel sind in der deutschen Patentschrift DE 40 14 055 beschrieben, auf die in dieser Hinsicht Bezug genommen wird. Das Umhüllungsmaterial kann gewünschtenfalls Komplexbildner in einer Menge von üblicherweise bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% enthalten.

Eine weitere bevorzugte Komponente des Umhüllungsmaterials ist ein Alkohol mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, der gewünschtenfalls in Mengen bis zu 60 Gew.-% in die Umhüllungsschicht bildenden Umhüllungsmaterial enthalten sein kann. Diese Alkoholkomponente ist vorzugsweise ein primärer linearer Alkohol mit 14 bis 22 C-Atomen oder ein Gemisch aus diesen. Zu den genannten Alkoholen gehören insbesondere Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol und ein- bis dreifach ungesättigte Alkohole entsprechender Kettenlänge, wobei wesentlich ist, daß die genannte Alkoholkomponente des Überzugssystems einen Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, insbesondere von 50 °C bis 60 °C aufweist, worunter hier die Temperatur verstanden werden soll, bei der beim Erwärmen 100 % der Alkoholkomponente in flüssiger Form vorliegen. Bei Einsatz von Alkoholgemischen sind auch solche brauchbar, welche geringe Anteile, normalerweise unter 15 Gew.-% bezogen auf Alkoholgemisch, an bei Raumtemperatur flüssigen Anteilen enthalten, solange das gesamte Alkoholgemisch bei Raumtemperatur fest erscheint und einen Erstarrungspunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, insbesondere von 50 °C bis 60 °C aufweist. Der Erstarrungspunkt ist die Temperatur, bei der beim Abkühlen auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts erwärmten Materials eine Verfestigung eintritt. Er kann mit Hilfe eines rotierenden Thermometers nach dem Verfahren der DIN ISO 2207 bestimmt werden. Auch der Einsatz von polymeren Diolen mit dem angegebenen Schmelz- beziehungsweise Erstarrungsverhalten ist möglich, wobei insbesondere Polyethylenglykole bevorzugt sind.

Außerdem kann die Umhüllungsschicht anorganisches Pigment enthalten. Zu den anorganischen Pigmenten, mit denen eventuelle störende Färbungen des Granulats überdeckt werden können, gehören beispielsweise Calciumcarbonat, Titandioxid, welches in Rutil- oder Anatase-Kristallmodifikation vorliegen kann, Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß (basisches Bleicarbonat), Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Antimonoxid, Lithopone (Zinksulfid-Bariumsulfat), Kaolin, Kreide und/oder Glimmer. Diese liegen in so feinteiliger Form vor, daß sie in einer Schmelze der übrigen Bestandteile des Umhüllungsmaterials oder in Wasser dispergiert werden können. Üblicherweise liegt die mittlere Teilchengröße derartiger Pigmente im Bereich von $0,004\text{ }\mu\text{m}$ bis $50\text{ }\mu\text{m}$. Insbesondere wenn im Rahmen der Herstellung der umhüllten Granulate das Pigment beziehungsweise das gesamte Umhüllungsmaterial in Form einer wäßrigen Dispersion eingesetzt werden soll, ist es bevorzugt, daß diese Dispersion Dispergiermittel für das Pigment enthält. Derartige Dispergiermittel können anorganisch, beispielsweise Aluminiumoxid oder Siliziumoxid, welche auch als Pigmente dienen können, oder organisch, beispielsweise Alkylcarboxymethylcellulose, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, sein. Der Einsatz mit Dispergiermitteln oberflächenmodifizierter Pigmente ist ebenfalls möglich. Vorzugsweise wird mit Al-, Si-, Zr- oder Polyol-Verbindungen oberflächenmodifiziertes Titandioxidpigment, insbesondere in Rutilform, wie es beispielsweise unter den Handelsnamen Kronos® 2132 (Fa. Kronos-Titan) oder Hombitan® R 522 (Sachtleben Chemie GmbH) vertrieben wird, eingesetzt. Brauchbar sind auch die Tiona® RLL-, AG- bzw. VC-Typen der Fa. Solvay sowie die Bayertitan® RD-, R-KB- und AZ-Typen der Fa. Bayer AG.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetem Granulat, das einen Wasch- und/oder Reinigungsmittelwirkstoff enthält und eine äußere Umhüllungsschicht aufweist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf das Granulat ein Umhüllungsmaterial als äußere Umhüllungsschicht aufbringt, die ein mehrwertiges Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen enthält. Vorzugsweise beträgt der Anteil des genannten desodorierenden Wirkstoffs im aufzubringenden Umhüllungsmaterial 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,3 Gew.-% bis 1 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des Herstellungsverfahrens für ein erfindungsgemäßes Granulat wird das Umhüllungsmaterial als wäßrige Dispersion, die gewünschtenfalls bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% Wasser enthält, in eine Wirbelschicht aus zu umhüllendem Granulat eingebracht. Das über die wäßrige Dispersion zugeführte Wasser wird bei der gleichzeitig vorgenommenen oder einer anschließend erneut erforderlichen Trocknung wieder entfernt. In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird das Umhüllungsmaterial, gegebenenfalls unter Kühlung, als erwärmte Flüssigkeit auf das Granulat aufgebracht. Außerdem ist eine Kombination dieser Vorgehensweisen, die darin besteht, einen Teil des Umhüllungsmaterials in Form einer wäßrigen Dispersion und einen zweiten Teil als Schmelze aufzubringen, möglich. Vorzugsweise bringt man, bezogen auf fertiges Granulat, 6 Gew.-% bis 15 Gew.-% des Umhüllungsmaterials als äußere Umhüllungsschicht auf das Granulat auf.

Bei dem in dem zu umhüllenden Granulat enthaltenen Wasch- und/oder Reinigungsmittelwirkstoff handelt es sich insbesondere um einen solchen, der einen wahrnehmbaren Eigengeruch aufweist. Mit besonderem Vorteil kommt die Umhüllung mit dem genannten desodorierenden Wirkstoff zum Einsatz bei Granulaten, die Enzym und/oder Bleichaktivator enthalten.

Als Enzyme kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnenen Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen in Frage, wobei von Bacillus-Arten erzeugte Proteasen sowie ihre Gemische mit Amylasen bevorzugt sind. Sie werden in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738, der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 beschrieben sind. Enzyme sind in den erfindungsgemäß umhüllten Granulaten vorzugsweise in Mengen von 4 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten. Falls es sich bei dem erfindungsgemäß umhüllten Enzymgranulat um eine proteasehaltige Formulierung handelt, beträgt die Proteaseaktivität vorzugsweise 150 000 Proteaseeinheiten (PE, bestimmt nach der in Tenside 7 (1970), 125 beschriebenen

Methode) bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in partikelförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,8 mm bis 1,2 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen einer gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemischs, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, wobei man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht aufbringt, die ein mehrwertiges Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen enthält.

Als Trägermaterialien für das Enzym sind im Prinzip alle organischen oder anorganischen pulverförmigen Substanzen brauchbar, welche die zu granulierenden Enzyme nicht oder nur tolerierbar wenig zerstören oder deaktivieren und unter Granulationsbedingungen stabil sind. Zu derartigen Substanzen gehören beispielsweise Stärke, Getreidemehl, Cellulosepulver, Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, Schichtsilikat, zum Beispiel Bentonit oder Smectit, und wasserlösliche anorganische oder organische Salze, zum Beispiel Alkalichlorid, Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, wobei Natrium oder Kalium die bevorzugten Alkalimetalle sind. Bevorzugt wird ein Trägermaterialgemisch aus in Wasser quellfähiger Stärke, Getreidemehl und gegebenenfalls Cellulosepulver sowie Alkalicarbonat eingesetzt. Bei der in Wasser quellfähigen Stärke handelt es sich vorzugsweise um Maisstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke oder Gemische aus diesen, wobei der Einsatz von Maisstärke besonders bevorzugt ist. Quellfähige Stärke ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% enthalten. Dabei beträgt die Summe der Mengen der quellfähigen Stärke und des Mehls vorzugsweise nicht über 80 Gew.-%, insbesondere 32 Gew.-% bis 65 Gew.-%. Bei dem Getreidemehl handelt es sich insbesondere um ein aus Weizen, Roggen, Gerste oder Hafer herstellbares Produkt oder um ein Gemisch dieser

Mehle, wobei Vollkornmehle bevorzugt sind. Unter einem Vollkornmehl wird dabei ein nicht voll ausgemahlenes Mehl verstanden, das aus ganzen, ungeschälten Körnern hergestellt worden ist oder zumindest überwiegend aus einem derartigen Produkt besteht, wobei der Rest aus voll ausgemahlenem Mehl beziehungsweise Stärke besteht. Vorzugsweise werden handelsübliche Weizenmehl-Qualitäten, wie Type 450 oder Type 550, eingesetzt. Auch die Verwendung von Mehlprodukten der zu vorgenannten quellfähigen Stärken führenden Getreidearten ist möglich, wenn darauf geachtet wird, daß die Mehle aus den ganzen Körnern hergestellt worden sind. Durch die Mehlkomponente des Zuschlagstoffgemisches wird bekanntermaßen eine wesentliche Geruchsreduzierung der Enzymzubereitung erreicht, welche die Geruchsverminderung durch die Einarbeitung gleicher Mengen entsprechender Stärkearten bei weitem übertrifft. Derartiges Getreidemehl ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten. Die erfindungsgemäßen Enzymgranulate können als weitere Komponente des Trägermaterials vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Granulat, eines Granulierhilfsmittelsystems enthalten, das Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthält. In diesem Granulierhilfsmittelsystem sind vorzugsweise, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und bis zu 3 Gew.-% Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthalten, wobei besonders bevorzugt ist, wenn mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,8 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkylpolyethoxylat mit mindestens 30 Ethoxygruppen vorhanden ist, falls mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist. Höher substituierte Carboxymethylcellulose, mit Substitutionsgraden bis zu 3, ist in dem Granulierhilfsmittelsystem vorzugsweise nicht enthalten. Gegebenenfalls können als zusätzliche Bestandteile des Granulierhilfsmittelsystems auch weitere Cellulose- oder Stärkeether, wie Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether, Gelatine, Casein, Traganth, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs ver-

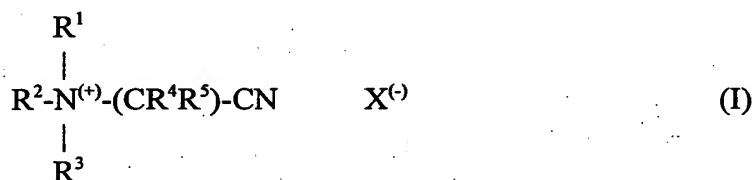
wendet werden. Brauchbare synthetische wasserlösliche Polymere sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natriumsalze vor. Derartige zusätzliche Granulierhilfsmittel können in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Höhermolekulare Polyethylenglykole, das heißt solche mit einem mittleren Molekulargewicht über 1000, sind zwar als synthetische wasserlösliche Polymere mit staubbindender Wirkung brauchbar, doch bewirken gerade die höhermolekularen Polyethylenglykole eine unerwünschte Erhöhung der benötigten Granulatauflösezeit, so daß diese Substanzen in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise völlig fehlen.

Zur Herstellung der Enzymgranulate geht man vorzugsweise von Fermentbrühen aus, die beispielsweise durch Mikrofiltration von unlöslichen Begleitstoffen befreit werden. Die Mikrofiltration wird dabei vorzugsweise als Querstrom-Mikrofiltration unter Verwendung poröser Rohre mit Mikroporen größer $0,1\text{ }\mu\text{m}$, Fließgeschwindigkeiten der Konzentratlösung von mehr als 2 m/s und einem Druckunterschied zur Permeatseite von unter 5 bar durchgeführt, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 200 032 beschrieben. Anschließend wird das Mikrofiltrationspermeat vorzugsweise durch Ultrafiltration, gegebenenfalls mit anschließender Vakuumeindampfung, aufkonzentriert. Die Aufkonzentration kann dabei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschrieben, so geführt werden, daß man nur zu relativ niedrigen Gehalten an Trockensubstanz von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% gelangt. Das Konzentrat wird einem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigen Gemisch der oben beschriebenen Zuschlagstoffe zudosiert. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß sie sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch verformen und extrudieren läßt. Das rieselfähige Vorgemisch wird im Prinzip bekannter Weise an-

schließend in einem Knetter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen, möglichst homogenen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40 °C und 60 °C, insbesondere 45 °C bis 55 °C erwärmen kann. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in der Lochscheibe 0,7 mm bis 1,2 mm, vorzugsweise 0,8 mm bis 1,0 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und mit dem vorstehend beschriebenen Umhüllungsmaterial umhüllt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerhacker verlassenden zylindrischen Partikel vor dem Umhüllen zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Man verwendet hierzu eine Vorrichtung, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte bestehen. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer® in der Technik verbreitet und beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Anschließend können eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm durch Sieben oder Windsichten entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozess zurückgeführt werden. Nach der Sphäronisierung werden die Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage, bei Zulufttemperaturen von vorzugsweise 35 °C bis 50 °C und insbesondere bei einer Produkttemperatur von nicht über 42 °C bis zum gewünschten Restfeuchtegehalt von beispielsweise 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Granulat, getrocknet.

Weitere bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe, die in dem zu umhüllenden Granulat enthalten sein können, sind Bleichaktivatoren, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine,

Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose. In diesem Zusammenhang besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe sind Bleichaktivatoren vom Typ der quaternisierten Aminoalkylnitrile der allgemeinen Formel (I),



in der R^1 für -H, $-\text{CH}_3$, einen C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, $-\text{NH}_2$, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{CH}_2\text{-CN}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$,

$-\text{CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$ mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander eine voranstehend für R^1 , R^2 oder R^3 angegebene Bedeutung haben und X ein ladungsausgleichendes Anion ist. Gegebenenfalls können die Reste R^2 und R^3 auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses, insbesondere eines Morpholinrings, sein.

Die Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I kann nach bekannten Verfahren oder in Anlehnung an diese erfolgen, wie sie zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 0 464 880, der internationalen Patentanmeldung WO 98/23719, von Abraham in Progr. Phys. Org. Chem. 11 (1974), S. 1ff, oder von Arnett in J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), S. 5892ff veröffentlicht worden sind. Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel I, in denen R^1 , R^2 und R^3 gleich sind. Unter diesen sind solche Verbindungen besonders bevorzugt, in denen die genannten Reste Methylgruppen bedeuten. Andererseits sind auch

solche Verbindungen bevorzugt, bei denen mindestens 1 oder 2 der genannten Reste Methylgruppen sind und die anderen mehrere C-Atome aufweisen. Zu den Anionen X^- gehören insbesondere die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Hexafluorophosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Hydrogensulfat, C_{1-20} -Alkylsulfat, C_{1-20} -Alkylsulfonat, gegebenenfalls C_{1-18} -alkylsubstituiertes Arylsulfonat, Chlorat, Perchlorat und/oder die Anionen von C_{1-24} -Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Laurat, Benzoat oder Citrat, allein oder in beliebigen Mischungen. Bevorzugt sind Bleichaktivatoren gemäß Formel I, in denen X^- Chlorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Ethosulfat, $C_{12/18}$ -, $C_{12/16}$ - oder $C_{13/15}$ -Alkylsulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Xylolsulfonat oder Methosulfat oder Mischungen aus diesen ist. Unter Toluolsulfonat beziehungsweise Cumolsulfonat werden dabei das Anion des *ortho*-, *meta*- oder *para*-Isomeren der Methylbenzolsulfonsäure beziehungsweise Isopropylbenzolsulfonsäure und beliebige Mischungen aus diesen verstanden. *Para*-Isopropylbenzolsulfonsäure ist besonders bevorzugt.

Die Bleichaktivatoren können vor dem erfindungswesentlichen Umhüllungsschritt gewünschtenfalls wie oben für Enzym beschrieben in granulare Form überführt werden, wobei an die Stelle der Fermenterbrühe eine herstellungsbedingt auftretende wäßrige Zubereitung des Bleichaktivators tritt. Erfindungsgemäß umhüllte Bleichaktivatorgranulate besitzen einen Gehalt an Bleichaktivator von vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% und insbesondere von 50 Gew.-% bis 92 Gew.-%.

Eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Zubereitung besteht aus weitgehend abgerundeten, gleichmäßig umhüllten und staubfreien Partikeln, die in der Regel ein Schüttgewicht von etwa 500 bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere 650 bis 880 Gramm pro Liter aufweisen. Die erfindungsgemäßen Granulate zeichnen sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität, insbesondere bei Temperaturen über Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit, sowie ein rasches Lösungsverhalten in der Waschflotte aus. Vorzugsweise setzen die erfindungsgemäßen Granulate 100 % der Aktivität des in ihnen enthaltenen Wirkstoffs, insbesondere wenn dieser ein Enzym ist, innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis 2 Minuten, in Wasser bei 25 °C frei.

Das erfindungsgemäße oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte umhüllte Granulat wird vorzugsweise zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet, die durch einfaches Vermischen der Granulate mit in derartigen Mitteln üblichen weiteren teilchenförmigen Komponenten erhalten werden können. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel weist das Granulat vorzugsweise mittlere Korngrößen im Bereich von 0,8 mm bis 1,2 mm auf. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, insbesondere höchstens 1,4 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,4 mm bis 1,6 mm. Gewünschtenfalls ist es auch möglich, das erfindungsgemäße oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte umhüllte Granulat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Inhaltsstoffen solcher Mittel, formgebend zu verpressen und beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittel in Tablettenform oder in der Form sonstiger Formkörper zu erzeugen.

Beispiele

Beispiel 1

Ein nach der Fermentation gewonnener Erntebrei mit 75 000 Proteaseeinheiten pro g (PE/g), wie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 beschrieben, wurde nach der Entfernung der Fermentationsrückstände durch Dekantieren und Mikrofiltration in einer Ultrafiltrationsanlage aufkonzentriert. Nach der weiteren Aufkonzentrierung mittels Vakuumeindampfung enthielt die wäßrige Enzymsuspension 700 000 PE/g. Dieses Proteasekonzentrat wurde mit Zuschlagstoffen (3,5 Gew.-% Saccharose, 4,5 Gew.-% Cellulose, 3 Gew.-% Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgrad 0,65-0,75, 19 Gew.-% Weizenmehl, 35 Gew.-% Maisstärke und 3 Gew.-% Polyethylenglykol, jeweils bezogen auf entstehendes Gemisch) vermischt, homogenisiert und anschließend in einem Extruder mit Schneidevorrichtung in Granulate überführt. Der Lochdurchmesser der Lochplatte des Extruders betrug 0,9 mm. Das Verhältnis von Länge zu Dicke des Granulatkorns lag bei 1. Nach der Verrundung und Trocknung der Granulate wurden die Partikel mit Teilchengröße kleiner 0,4 mm und größer 1,6 mm abgesiebt. Die Kornfraktion zwischen 0,4 mm und 1,6 mm wurde in einem Wirbelschicht-Sprühgranulator des Typs STREA-1 der Fa. Aeromatic in der Wirbelschicht gecoated. Während des Coatens wurden folgende Betriebsparameter eingestellt:

Zulufttemperatur:	47 °C
Produkttemperatur:	36 °C
Ablufttemperatur:	33 °C
Luftmenge:	90 m ³ /h
Durchsatzrate an Coatingssuspension:	8 g/min

Die Coatingssuspension bestand aus 16 Gew.-% Titandioxid, 16 Gew.-% Polyethylenglykol (PEG 5000), 1,5 Gew.-% einer Mischung aus 50 Gew.-Teilen Zinkricinoleat, 35 Gew.-Teilen 3fach ethoxyliertem Laurylalkohol und 15 Gew.-Teilen Tetra-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin (Tegosorb® conc 50), 0,5 Gew.-% Natriumcarboxymethylcellulose und dem Rest auf 100 Gew.-% Wasser.

Die Coatingsuspension wurde bei den oben angegebenen Betriebsparametern auf das Enzymextrudat aufgesprüht. Das Wasser der Coatingsuspension verdampfte und wurde mit der Abluft ausgetragen. Nach Aufsprühen von etwa 285 g Coatingsuspension pro kg Enzymgranulat waren die Extrudate gleichmäßig mit einer weißen Farb- und Schutzschicht umhüllt. Im Vergleich zu einem ansonsten unveränderten Granulat, das durch Aufsprühen einer Coatingsuspension hergestellt wurde, dem die Zinkricinoleat enthaltende Mischung fehlte, war der Geruch deutlich geringer, insbesondere fehlte die Zwiebelnote des Geruchs.

Beispiel 2:

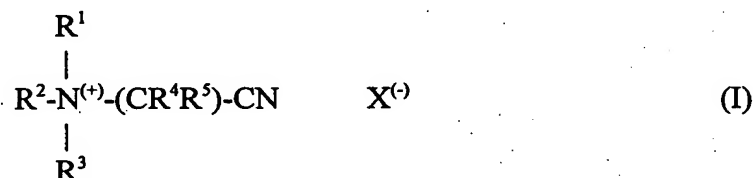
Auf das wie in Beispiel 1 hergestellte Enzymextrudat wurde zunächst eine Coatingssuspension, bestehend aus Titandioxid, Polyethylenglykol und Wasser, und anschließend die in Beispiel 1 genannte Mischung aus 50 Gew.-Teilen Zinkricinoleat, 35 Gew.-Teilen 3fach ethoxyliertem Laurylalkohol und 15 Gew.-Teilen Tetra-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin jeweils in solchen Mengen aufgesprüht, daß sich in der Bruttozusammensetzung die Verhältnisse von Beispiel 1 ergaben. Auch hierbei war der Geruch nach Aufsprühen des Zinkricinoleats deutlich geringer, insbesondere fehlte die Zwiebelnote des Geruchs.

Patentansprüche

1. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Granulat, das einen Wasch- und/oder Reinigungsmittelwirkstoff enthält und eine äußere Umhüllungsschicht (Coating) aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Umhüllungsschicht ein mehrwertiges Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen oder Mischungen aus diesen enthält.
2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrwertigen Metalle aus den Übergangsmetallen und den Lanthanoiden ausgewählt werden und insbesondere die Übergangsmetalle der Gruppen IIB, VIIIB und gegebenenfalls IB des Periodensystems sind.
3. Granulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Metall Cobalt, Nickel, Kupfer oder Zink, insbesondere Zink, ist.
4. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure Ricinolsäure ist.
5. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungsschicht mehrwertiges Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthält.
6. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es mehrwertiges Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,02 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% enthält.

7. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das die Umhüllungsschicht bildende Umhüllungsmaterial zur Solubilisierung des desodorierenden Wirkstoffs ein oder mehrere Lösungsvermittler in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,3 Gew.-% bis 1 Gew.-% enthält.
8. Granulat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösungsvermittler ein mit Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierter, unverzweigter oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C₁₀₋₂₂-Alkohol mit einem mittleren Alkoxylierungsgrad bis zu 30 ist, insbesondere ein ethoxylierter C₁₀₋₁₈-Fettalkohol mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 1 bis 20, insbesondere von 2 bis 5.
9. Granulat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösungsvermittler ein Alpha-Sulfofettsäuresalz, Acylglutamat, Monoglyceriddisulfat, ein Alkylether des Glycerindisulfats, ein Sulfosuccinamat, Sulfosuccinamid und/oder Sulfosuccinat ist.
10. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das die Umhüllungsschicht bildende Umhüllungsmaterial zusätzlich einen oder mehrere Komplexbildner, insbesondere tertiäre Alkanolamine, enthält.
11. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das die Umhüllungsschicht bildende Umhüllungsmaterial zusätzlich anorganisches Pigment enthält.
12. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es Enzym, insbesondere in Mengen von 4 Gew.-% bis 20 Gew.-%, enthält.
13. Granulat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym aus Mikroorganismen gewonnene Protease, Lipase, Amylase und/oder Cellulase ist.
14. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Gehalt an Bleichaktivator von mindestens 40 Gew.-% und insbesondere von 50 Gew.-% bis 92 Gew.-% besitzt.

15. Granulat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es Bleichaktivator vom Typ der quaternisierten Aminoalkylnitrile der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander eine voranstehend für R¹, R² oder R³ angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls Reste R² und R³ auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses, insbesondere eines Morpholinrings sind und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, enthält.

16. Verfahren zur Herstellung von für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetem Granulat, das einen Wasch- und/oder Reinigungsmittelwirkstoff enthält und eine äußere Umhüllungsschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Granulat ein Umhüllungsmaterial als äußere Umhüllungsschicht aufbringt, die ein mehrwertiges Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man so viel des die Umhüllungsschicht bildenden Umhüllungsmaterials auf das Granulat aufbringt, daß das entstehende umhüllte Granulat 0,02 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere

0,05 Gew.-% bis 0,15 Gew.-% an mehrwertigem Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen enthält.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des an mehrwertigen Metallsalzes einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen im aufzubringenden Umhüllungsmaterial 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,3 Gew.-% bis 1 Gew.-% beträgt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man das Umhüllungsmaterial als wäßrige Dispersion, die gewünschtenfalls bis zu 70 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% Wasser enthält, in eine Wirbelschicht aus zu umhüllendem Granulat einbringt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das zu umhüllende Granulat Enzym und/oder Bleichaktivator enthält.

Zusammenfassung**"Umhüllte Wirkstoffzubereitung für den Einsatz in teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln"**

Für Wirkstoffzubereitungen, die in teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln zum Einsatz kommen und Inhaltsstoffe mit wahrnehmbarem Eigengeruch enthalten, sollte ein möglichst einfaches Umhüllungsverfahren entwickelt werden, so daß kein Geruch aus ihnen austritt. Dies gelang im wesentlichen durch Bereitstellen eines umhüllten Granulats, bei dem die äußere Umhüllungsschicht ein mehrwertiges Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen enthält.